

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07C 45/35, 47/22, 57/04</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/53556</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01634			(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 10 506.5      10. März 1999 (10.03.99)      DE 199 48 241.1      7. Oktober 1999 (07.10.99)      DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D-68169 Mannheim (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D-68165 Mannheim (DE). NEUMANN, Hans-Peter [DE/DE]; Mit- telstr. 12, D-67067 Ludwigshafen (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D-67317 Altleiningen (DE). TEN- TEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D-67487 Maikam- mer (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACROLEIN			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACROLEIN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrolein in which the initial mixture of reaction gas, with a propene charge of &gt; 160 NI/l.h, is fed over a fixed-bed catalyst that is accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Propenbelastung von <math>\geq 160</math> NI/l.h über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein

### 5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu  
10 wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut,  
15 Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen.

20

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein ist allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 15565, EP-A 700714, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807 465, WO 98/24746, EP-B 279374,  
25 DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 und DE-A 19855913) und insbesondere als erste Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z.B. DE-A 3002829). Acrylsäure ist ein bedeutendes  
30 Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Da bei der oben genannten katalytischen Gasphasenoxidation von  
35 Propen zu Acrolein normalerweise in geringer Menge Acrylsäurenebenproduktbildung erfolgt und gemäß Vorstehendem Acrylsäure in der Regel das angestrebte natürliche Folgeprodukt von Acrolein ist, wird im Rahmen einer katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise die molare Summe aus gebildetem  
40 Acrolein und als Nebenprodukt gebildeter Acrylsäure als Wertprodukt betrachtet. Diese Betrachtungsweise soll auch in der vorliegenden Patentanmeldung gelten.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein besteht grundsätzlich darin, eine  
45 möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je

## 2

Stunde und Volumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Grammange an Wertprodukt).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, die Gasphasenoxi-  
5 dation unter einer möglichst hohen Belastung der Katalysator-  
schüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Norm-  
litern (=Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propen-  
menge bei Normalbediungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen  
würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasgemisches  
10 pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt  
wird) durchzuführen, ohne dabei den bei einmaligem Durchgang des  
Reaktionsgasausgangsgemisches durch die Katalysatorschüttung er-  
folgenden Umsatz an Propen sowie die Selektivität der damit ein-  
hergehenden Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen.

15 Die Umsetzung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beein-  
trächtigt, daß die Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein ei-  
nerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Viel-  
falt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

20 Mit zunehmender Propenbelastung der Katalysatorschüttung muß, bei  
Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentli-  
chen gleichbleibenden Propenumsatzes, daher davon ausgegangen  
werden, daß infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität  
25 der Wertproduktbildung abnimmt (vgl. EP-B 450596, Example 1 und  
2).

Die konventionellen Verfahren der katalytischen Gasphasenoxida-  
tion von Propen zu Acrolein, die dadurch charakterisiert sind,  
30 daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stick-  
stoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und  
längs dieser Reaktionszone homogener, d.h., über die Katalysator-  
schüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkataly-  
sator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem  
35 über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter  
Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in  
der Reaktionszone befindlichen Katalysatorschüttung bei Ausübung  
des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstan-  
den; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht kon-  
40 stant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier  
den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung  
längs der Reaktionszone), beschränken daher den anzuwendenden  
Wert der Propenbelastung der Katalysatorschüttung auf Werte  
≤ 155 Nl Propen/l Katalysatorschüttung·h (vgl. z.B. EP-A 15565  
45 (maximale Propenlast = 120 Nl Propen/l·h), DE-C 2830765 (maximale  
Propenlast = 94,5 Nl Propen/l·h), EP-A 807465 (maximale Propen-  
last = 128 Nl Propen/l·h), EP-B 279374 (maximale Propen-

## 3

- last = 112 Nl Propen/l·h), DE-C 2513405 (maximale Propenlast = 110 Nl Propen/l·h), DE-A 3300044 (maximale Propenlast = 112 Nl Propen/l·h), EP-A 575897 (maximale Propenlast = 120 Nl Propen/l·h), DE-C 3338380 (in im wesentlichen allen 5 Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 Nl Propen/l·h; nur im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine Propenlast von 162 Nl/l·h realisiert) und DE-A 19855913 (maximale Propenlast = 155 Nl Propen/l·h).
- 10 Die WO 98/24746 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von bis zu 148,8 Nl Propen/l·h als erforderlich, die Katalysatorschüttung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunimmt.
- 15 Die JP-A 91/294239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausführungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 Nl Propen/l·h für eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als 20 möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volumenspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist großtechnisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in Rohr- 25 bündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt, von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung beschickt werden muß.
- Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, 30 offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der 35 Katalysatorschüttung bei 140 Nl Propen/l·h.
- Lediglich in der EP-A 293224 wurden bisher Propenbelastungen oberhalb von 160 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, 40 das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen. 45

## 4

In der EP-B 450596 wurde unter Anwendung einer strukturierten Katalysatorschüttung eine Propenbelastung von 202,5 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten einer verringerten Wertproduktselektivität.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt gewährleistet,

10 ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktiv-

20 masse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer (vorzugsweise wenigstens ein Mo, Bi und Fe) enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen genommen  $\geq 90$  mol-% betragen,

25 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
- 30 b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C (häufig bis 350°C) und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C (häufig bis zu 380°C), beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- 35 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
- 40 d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

45

## 5

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Prope-  
numsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem  
Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

- 5 Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in  
vorteilhafter Weise 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vor-  
teilhaft 310 bis 330°C.

- Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenig-  
10 stens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

- Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfin-  
dungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Dif-  
ferenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Tem-  
15 peratur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird  
die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Ver-  
fahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwi-  
schen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der  
Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis  
20 zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

- In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Prope-  
numsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren  $\geq 92$  mol-% oder  
 $\geq 94$  mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird  
25 dabei regelmäßig  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-%, häufig  $\geq 95$  mol-%  
oder  $\geq 96$  mol-% bzw.  $\geq 97$  mol-% betragen.

- In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Pro-  
penbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 165$  Nl/l·h oder von  
30  $\geq 170$  Nl/l·h bzw.  $\geq 175$  Nl/l·h oder  $\geq 180$  Nl/l·h, sondern auch bei  
Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 185$  Nl/l·h oder  
 $\geq 190$  Nl/l·h bzw.  $\geq 200$  Nl/l·h oder  $\geq 210$  Nl/l·h sowie bei Bela-  
stungswerten  $\geq 220$  Nl/l·h oder  $\geq 230$  Nl/l·h bzw.  $\geq 240$  Nl/l·h oder  
 $\geq 250$  Nl/l·h.

- 35 Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar  
sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu  
 $\geq 30$  Vol.-%, oder zu  $\geq 40$  Vol.-%, oder zu  $\geq 50$  Vol.-%, oder zu  
 $\geq 60$  Vol.-%, oder zu  $\geq 70$  Vol.-%, oder zu  $\geq 80$  Vol.-%, oder zu  
40  $\geq 90$  Vol.-%, oder zu  $\geq 95$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff be-  
steht. Bei Propenbelastungen oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das  
erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte  
Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einma-  
ligen Durchgang zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 %  
45 umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan,  
Butan, CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbst-  
verständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch be-

## 6

reits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysator-  
5 schüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung den Wert von 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer  
10 Weise liegen die Propenbelastungen beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten  $\leq 300$  Nl/l·h, häufig  $\leq 250$  Nl/l·h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

20 Das molare Verhältnis von  $O_2:C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß  $\geq 1$  betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten  $\leq 3$  liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von  $O_2:C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß  $\geq 1,5$  und  $\leq 2,0$ .

25 Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B.  $\geq 90$  Vol.-%  $O_2$ ,  $\leq 10$  Vol.-%  $N_2$ ) in Betracht.

30 Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

35 Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Propen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) durchführen.  
40

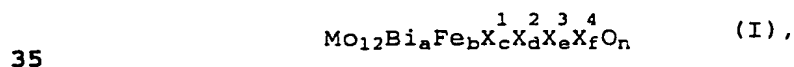
Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

45



Als Festbettkatalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetalloxid ist.

- 5 D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2830765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-  
 10 A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben  
 15 sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Po}_{0,065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$  aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der  
 20 DE-A 19855913 (Stöchiometrie:  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$ ) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu  
 25 nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.
- 30 Eine Vielzahl der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- $x^1$  = Nickel und/oder Kobalt,  
 40  $x^2$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
 $x^3$  = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,  
 $x^4$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
 $a$  = 0,5 bis 5,  
 45  $b$  = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,  
 $c$  = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,  
 $d$  = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

8

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,

f = 0 bis 10 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, sub-

5

summieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetalloxidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai verwendet werden.

Prinzipiell können als erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas,  $\text{NH}_3$ , CO und/oder  $\text{H}_2$ ) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt

## 9

und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

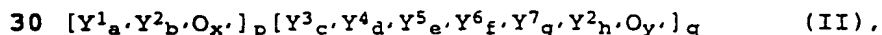
Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt

10

im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

- Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse  
 5 Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder  
 10 Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus  
 15 üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke  
 20 von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte  
 25 Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Y<sup>1</sup> = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,  
 35 Y<sup>2</sup> = Molybdän und/oder Wolfram,  
 Y<sup>3</sup> = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,  
 Y<sup>4</sup> = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,  
 Y<sup>5</sup> = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,  
 40 Y<sup>6</sup> = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,  
 Y<sup>7</sup> = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,  
 45  
 a' = 0,01 bis 8,  
 b' = 0,1 bis 30,

11

- $c' = 0$  bis 4,  
 $d' = 0$  bis 20,  
 $e' = 0$  bis 20,  
 $f' = 0$  bis 6,  
 5  $g' = 0$  bis 15,  
 $h' = 8$  bis 16,  
 $x', y' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und  
 $p, q =$  Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  0,1 bis 10 beträgt,

- 10 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung  $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_{x'}$ , deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100  $\mu m$ , häufig 10 nm bis 500 nm oder 1  $\mu m$  bis 50 bzw. 25  $\mu m$ , beträgt.

- 20 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen II sind solche, in denen  $Y^1$  Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III

- 25  $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_{x'}]_p \cdot [Z^2_{12} Z^3_c \cdot Z^4_d \cdot Fe_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot Z^7_h \cdot O_{y'}]_q$  (III)

in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

- 30  $Z^2 =$  Molybdän und/oder Wolfram,  
 $Z^3 =$  Nickel und/oder Kobalt,  
 $Z^4 =$  Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
 $Z^5 =$  Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,  
 $Z^6 =$  Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
 35  $Z^7 =$  Kupfer, Silber und/oder Gold,

- $a'' = 0,1$  bis 1,  
 $b'' = 0,2$  bis 2,  
 $c'' = 3$  bis 10,  
 40  $d'' = 0,02$  bis 2,  
 $e'' = 0,01$  bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,  
 $f'' = 0$  bis 5,  
 $g'' = 0$  bis 10,  
 $h'' = 0$  bis 1,  
 45  $x'', y'' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt werden,

## 12

$p^*, q^*$  = Zahlen, deren Verhältnis  $p^*/q^*$  0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt 5 werden, in denen  $Z^2_{b^*} = (\text{Wolfram})_{b^*}$  und  $Z^2_{12} = (\text{Molybdän})_{12}$  ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils  $[y^1_a \cdot y^2_b \cdot O_x]_p$  ( $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]_p$ ) der erfindungs-  
10 gemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmas-  
sen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmas-  
sen II (Multimetalloxidmassen III) in Form dreidimensional ausge-  
henter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer loka-  
len Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenz-  
15 ter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung  $y^1_a \cdot y^2_b \cdot O_x$ ,  
 $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]$  vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis  
100 µm liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmas-  
20 sen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Kataly-  
satoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetalloxidmassen II-Aktivmassen ist z.B.  
in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

25

Im anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchfüh-  
rung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbün-  
delreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß ein-  
setzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765.  
30 Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der  
DE-A 2201528 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbün-  
delreaktoren sind für eine Durchführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens geeignet.

35 D.h., in einfachster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu  
verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohr-  
bündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im  
wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel  
Salzschmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das je-  
40 weilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Re-  
aktionszone. D.h., in einfachster Weise umströmt ein Salzbad A  
denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem  
sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durch-  
gang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis  
45 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der  
Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative An-  
schlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum

## 13

Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A,B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

5

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-% oder mehr vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

Die beiden Salzbad A,B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

25

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000

## 14

liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zu-  
5 einander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen  
10 von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen  
15 der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C an-  
20 steigt. D.h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 350°C. Die  
25 Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

30 Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in  
35 die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren  
40 gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.



## 15

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

- 5 Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als  
10 Wirbelbett gestaltet werden.

- Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches kontinuierlich, ab-  
15 rupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inertten Verdünnungsgase (z.B. nur  
20 Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

- 25 Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine  
30 Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine  
35 kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertpro-  
40 duktbildung beobachtet.

- Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Pro-  
penumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Re-  
45 adsorption des gebildeten Acroleins an den Festbettkatalysator bedingt.

## 16

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbelastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kein reines Acrolein sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphase-  
10 noxidation rückgeführt werden. Bei einer Verwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase in der Regel ohne Abtrennung der Nebenkomponenten in die zweite Oxidationsstufe überführt. Natürlich kann die er-  
15 findungsgemäße Zweizonenfahrweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

20

25

30

35

40

45

17

$$\text{Umsatz } U_p \text{ an Propen (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Propen}}{\text{Molzahl eingesetztes Propen}} \times 100$$

5

$$\text{Selektivität } S_A \text{ der Acroleinbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

10

$$\text{Selektivität } S_{AS} \text{ der Acrylsäureneben-} \\ \text{produktbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

15

$$\text{Selektivität } S_{WP} \text{ der Wertprodukt-} \\ \text{bildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein} \\ \text{und zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

20

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (l/h)}} \times 3600$$

25

30

35

40

45

## Beispiele

## a) Katalysatorherstellung

## 5 1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg 10 Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingerührt. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von  $300 \pm 10^\circ\text{C}$  und 15 einer Gasaustrittstemperatur von  $100 \pm 10^\circ\text{C}$ . Das erhaltene Sprühpulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780 bis  $810^\circ\text{C}$  calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrföfen ( $1,54 \text{ m}^3$  Innenvolumen,  $200 \text{ Nm}^3$  Luft/h)). Wesentlich bei der genauen 20 Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der angestrebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen  $\text{WO}_3$  (monoklin) und  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , unerwünscht ist das Vorhandensein von  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  (Russellit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  25 anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem Reflexwinkel von  $2\Theta = 28,4^\circ$  (CuK $\alpha$ -Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinationstemperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhöhen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so 30 erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der  $X_{50}$ -Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66141) der resultierenden Körnung  $5 \mu\text{m}$  betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) feinteiligem  $\text{SiO}_2$  (Rüttelgewicht  $150 \text{ g/l}$ ;  $X_{50}$ -Wert der  $\text{SiO}_2$ -Partikel 35 betrug  $10 \mu\text{m}$ , die BET-Oberfläche betrug  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gemischt.

## 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

40 Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der  $60^\circ\text{C}$  und Rühren mit 0,97 kg einer  $20^\circ\text{C}$  aufweisenden wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

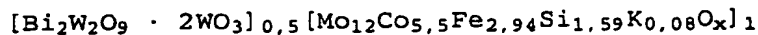
## 19

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wäßrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wäßrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B  
 5 über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wäßrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und da-  
 10 nach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur: 400±10°C, Gasaustritts-  
 temperatur: 140±5°C). Das resultierende Sprühpulver wies einen  
 15 Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

## 3. Herstellung der Multimetalloxidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine  
 20 Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie



erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorge-  
 25 nannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% > 24 µm und < 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m<sup>2</sup>/g) homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu  
 Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm  
 30 Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate  
 35 von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurde. Diese Temperatur  
 40 wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit  
 45 einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

## 20

Die resultierenden Vollkatalysatorringe wurden für die nachfolgend beschriebene katalytische Gasphasenoxidation des Propens verwendet.

## 5 b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein

## 1. Beschickung des Reaktionsrohres

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 15 30 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor 20 die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbad

30 Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

35 Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohres variiert wurden:

40

6 bis 6,5 Vol.-% Propen,

3 bis 3,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O,

0,3 bis 0,5 Vol.-% CO,

0,8 bis 1,2 Vol.-% CO<sub>2</sub>,

45

0,025 bis 0,04 Vol.-% Acrolein,

10,4 bis 10,7 Vol.-% O<sub>2</sub> und als Restmenge ad 100 %

## 21

molekularer Stickstoff (Sauerstoffquelle war, abgesehen von geringem O<sub>2</sub>-Gehalt im Kreisgas, Luft)

Dem Produktgasgemisch wurde am Reaktionsrohrausgang eine kleine  
5 Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde das Produktgasgemisch direkt in eine nachfolgende Acroleinoxidationsstufe (zu Acrylsäure) geführt. Vom Produktgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe wurde die Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt und ein Teil des verbleibenden Restgas  
10 ses zur Beschickung der Propenoxidaionsstufe wiederverwendet (als sogenanntes "Kreisgas"), was den Acroleingehalt des vorgenannten Beschickungsgases und die geringe Varianz der Feedzusammensetzung erklärt.

15 Der Druck am Reaktionsrohreingang variierte in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung im Bereich von 3,0 bis 1,9 bar. Am Ende der Reaktionszone A befand sich ebenfalls eine Analysenstelle.

20 Die in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

T<sub>A</sub> steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktions-  
25 zone A und T<sub>B</sub> steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone B.

U<sub>PA</sub> ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone A und U<sub>PE</sub> ist der Propenumsatz am Reaktionsrohrausgang. S<sub>AE</sub>, S<sub>ASE</sub> und S<sub>WPE</sub> sind  
30 die Selektivitäten S<sub>A</sub>, S<sub>AS</sub> und S<sub>WP</sub> am Reaktionsrohrausgang und RZA<sub>WP</sub> ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt am Reaktionsrohrausgang.

35

40

45

Tabelle 1

Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>PA</sub> (%)	U <sub>PE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	S <sub>ASE</sub> (%)	S <sub>WPE</sub> (%)	RZ <sub>AWP</sub> (g/1·h)
100	312	312	76,9	94,6	91,82	4,44	96,3	230,8
125	316	316	78,2	94,1	92,73	5,09	97,8	292,2
175	325	336	76,3	94,9	90,07	7,34	97,4	413,5
175	320	341	72,1	95,0	90,13	7,24	97,4	474,2
200	325	346	73,7	94,5	90,65	7,49	98,1	468,8

Erhöht man die Propenlast auf Werte > 200 Nl Propen/1·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2. Zusätzlich enthält Tabelle 2 die einzustellenden Bedingungen für einen Vergleichsversuch bei 200°C.

Tabelle 2

Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>PA</sub> (%)	U <sub>PE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	S <sub>ASE</sub> (%)	S <sub>WPE</sub> (%)	RZ <sub>AWP</sub> (g/1·h)
225	325	357	72,4	94,5	89,22	7,88	97,1	528,6
250	330	361	72,3	94,5	88,84	8,07	96,91	586,5
200 (Vergleichsversuch)	300	370	44	94,5	88,2	8,5	96,7	468,8



## Patentansprüche

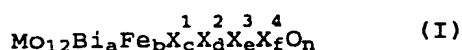
1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
- d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.

## 24

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 340°C beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  
10  $\geq 94$  mol-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der  
15 Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 94$  mol-% beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung  
20  $\geq 165$  Nl/l·h beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung  
25  $\geq 170$  Nl/l·h beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 40$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 60$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.  
35
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas CO<sub>2</sub> und/oder CO umfaßt.  
40
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3,5 bar durchgeführt wird.  
45

## 25

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis  $O_2:C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch 1,5 bis 2,0 beträgt.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffquelle Luft mitverwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 4 bis 15 Vol.-% beträgt.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 12 Vol.-% beträgt.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 8 Vol.-% beträgt.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



25

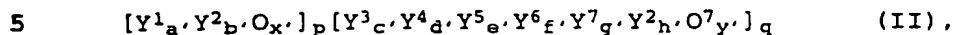
ist, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- 30  $X^1$  = Nickel und/oder Kobalt,  
 $X^2$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
 $X^3$  = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,  
 $X^4$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- 35  $a$  = 0,5 bis 5,  
 $b$  = 0,01 bis 5,  
 $c$  = 0 bis 10,  
 $d$  = 0 bis 2,  
 $e$  = 0 bis 8,
- 40  $f$  = 0 bis 10 und  
 $n$  = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

45

## 26

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II



ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10  $Y^1 =$  Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,  
 $Y^2 =$  Molybdän und/oder Wolfram,  
 $Y^3 =$  ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,  
 $Y^4 =$  ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,  
 $Y^5 =$  Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,  
 15  $Y^6 =$  Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,  
 $Y^7 =$  ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,  
 20  $a' =$  0,01 bis 8,  
 $b' =$  0,1 bis 30,  
 $c' =$  0 bis 4,  
 $d' =$  0 bis 20,  
 25  $e' =$  0 bis 20,  
 $f' =$  0 bis 6,  
 $g' =$  0 bis 15,  
 $h' =$  8 bis 16,  
 $x', y' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und  
 30  $p, q =$  Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  0,1 bis 10 beträgt,

35 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung  $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$ , deren Größtdurchmesser 1 nm bis 100 µm betragen.

40 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung ring- und/oder kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

## 27

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringgeometrie die folgende ist:

5           Außendurchmesser: 2 bis 10 mm,  
          Länge:               2 bis 10 mm,  
          Wandstärke:       1 bis 3 mm.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus  
10       einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgetragenen Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt wird.  
15

27. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 umfaßt.  
20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 00/01634

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17 September 1980 (1980-09-17) cited in the application claims; examples	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10 March 1999 (1999-03-10) claims; examples	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application claims; examples	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples	1,27
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 00/01634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples -----	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims; examples -----	1,27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. 1st Application No  
PCT/EP 00/01634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 15565 A	17-09-1980	DE 2909597 A DE 3060487 D US 4298763 A	25-09-1980 22-07-1982 03-11-1981
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A BR 9707327 A US 6028220 A CN 1210511 A WO 9824746 A PL 328151 A	23-06-1998 13-04-1999 22-02-2000 10-03-1999 11-06-1998 18-01-1999
DE 2513405 A	14-10-1976	NONE	
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T BG 49273 A CA 1299193 A CS 8705443 A DE 3774782 A ES 2026495 T GR 3003795 T GR 3030991 T JP 2519942 B JP 63093747 A MX 169144 B US 5198578 A	15-12-1991 16-09-1991 21-04-1992 13-12-1989 09-01-1992 16-08-1999 16-03-1993 31-12-1999 31-07-1996 25-04-1988 23-06-1993 30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A,B DE 3874209 A DE 3874209 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B AU 7394091 A BR 9101325 A CA 2039563 A,C CN 1055914 A,B CZ 279457 B DE 69103062 D DE 69103062 T JP 2091856 C JP 4217932 A JP 7084400 B KR 9504027 B US 5198581 A	02-09-1993 10-10-1991 26-11-1991 03-10-1991 06-11-1991 17-05-1995 01-09-1994 05-01-1995 18-09-1996 07-08-1992 13-09-1995 22-04-1995 30-03-1993



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01634

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17. September 1980 (1980-09-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10. März 1999 (1999-03-10) Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/01634

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1,27

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/01634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 15565 A	17-09-1980	DE 2909597 A DE 3060487 D US 4298763 A	25-09-1980 22-07-1982 03-11-1981
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A BR 9707327 A US 6028220 A CN 1210511 A WO 9824746 A PL 328151 A	23-06-1998 13-04-1999 22-02-2000 10-03-1999 11-06-1998 18-01-1999
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T BG 49273 A CA 1299193 A CS 8705443 A DE 3774782 A ES 2026495 T GR 3003795 T GR 3030991 T JP 2519942 B JP 63093747 A MX 169144 B US 5198578 A	15-12-1991 16-09-1991 21-04-1992 13-12-1989 09-01-1992 16-08-1999 16-03-1993 31-12-1999 31-07-1996 25-04-1988 23-06-1993 30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A,B DE 3874209 A DE 3874209 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B AU 7394091 A BR 9101325 A CA 2039563 A,C CN 1055914 A,B CZ 279457 B DE 69103062 D DE 69103062 T JP 2091856 C JP 4217932 A JP 7084400 B KR 9504027 B US 5198581 A	02-09-1993 10-10-1991 26-11-1991 03-10-1991 06-11-1991 17-05-1995 01-09-1994 05-01-1995 18-09-1996 07-08-1992 13-09-1995 22-04-1995 30-03-1993